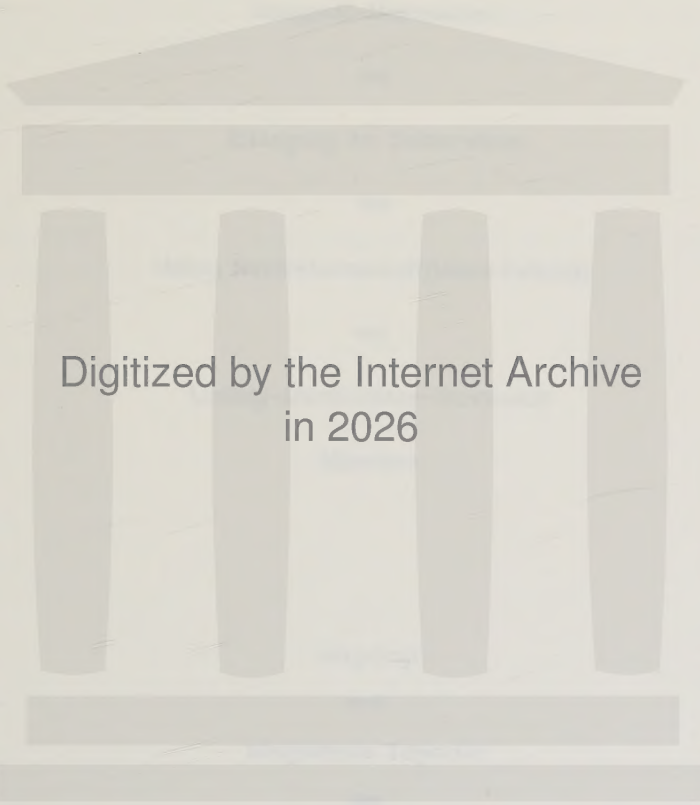


**Abhängigkeit der Härte von der Temperatur
für die Legierungen Ag-Zn und Ag-Cd**

Melpomene Tsipouris



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Abhängigkeit der Härte von der Temperatur
für die Legierungen Ag-Zn und Ag-Cd

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Melpomene Tsipouris

aus

Iraklion - Athen

Juni 1957



Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 31. JULI 1957

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1952 bis März 1956
im Institut für Physikalische Chemie der Universität München ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab,

möchte ich für sein stets gezeigtes Interesse, sowie für seine bereitwillige und
grosszügige Unterstützung meinen besonderen Dank ausdrücken.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Problemstellung	1
B. Arbeitsvorgang	2
I. Legierungen	2
1. Untersuchte Legierungen und deren Herstellung	2
2. Identifizierung der hergestellten Legierungen	3
a) Ag-Zn-Legierungen	6
b) Ag-Cd-Legierungen	11
II. Versuchsmethodik	16
1. Härteprüfer	16
2. Gasreinigung	18
3. Messung der Härte	19
4. Berechnung der Härte	19
C. Arbeitsergebnisse und Schlussfolgerungen	20
I. Arbeitsergebnisse	20
1a) Ergebnisse der Ag-Zn-Härtemessungen	20
1b) Ergebnisse der Ag-Cd-Härtemessungen	23
2. Graphische Darstellung der Ergebnisse	25
II. Bemerkungen	25
III. Diskussion	29
1. Theoretische Grundlagen	29
a) Die Brillouin-Zone	29
b) Energieverteilung der Elektronen	31
c) Leitfähigkeit	33
d) Härte	33
2. Schlussfolgerungen auf Grund der Arbeitsergebnisse	34
D. Zusammenfassung	38
E. Literatur	39

A. Problemstellung

Es ist aus früheren Arbeiten bekannt (Lit. 1), dass die Härte eine Funktion der Elektronenkonzentration ist. Sie wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\ln H = \ln A + E/R \cdot 1/T \quad (1)$$

wobei H = Brinellhärte in kg/mm^2 ,

A = Materialkonstante,

R = Gaskonstante,

T = absolute Temperatur und

E = die Summe zweier Aktivierungsenergien, nämlich

$$E = E_1 + E_2 \quad (\text{Lit. 2}) \quad \text{ist.}$$

Wir wollen zeigen, dass die Aktivierungsenergie von der Elektronenkonzentration abhängig ist. E_1 ist die kritische Aktivierungsenergie, wenn der Mechanismus der plastischen Deformation hauptsächlich durch Versetzungswanderung gekennzeichnet ist, und E_2 ist die kritische Aktivierungsenergie, wenn der Mechanismus der plastischen Deformation hauptsächlich durch Versetzungsbildung gekennzeichnet ist (Lit. 6, 2).

Bei der Untersuchung der Härte als Funktion der Temperatur bis 450°C hat sich ergeben, dass die γ -Phase die grösste Aktivierungsenergie E_2 besitzt (Lit. 1). Es ist auch bekannt, dass bei der Untersuchung der Hume-Rothery-Phasen als Katalysatoren für die Ameisensäure-Dehydrierung die wahre Aktivierungsenergie durch Zusatz des unedleren Partners zunimmt und ihr Maximum in der γ -Phase erreicht (Lit. 3). Die Hume-Rothery-Legierungen haben auch in dem γ -Phasenbereich die kleinste Leitfähigkeit (Lit. 3), sowie auch die grösste Härte bei Zimmertemperatur (Lit. 3). Das wird gewöhnlich dadurch erklärt, dass die γ -Phase nicht imstande ist, Gleitflächen zu bilden (Lit. 4). Für die Bildung der Hume-Rothery-Phasen ist der Elektronenzustand der Substanzen ausschlaggebend, während die beiden anderen Faktoren, wie Atomradien und Elektropositivität oder -negativität keine entscheidende Rolle spielen (Lit. 5, 6).

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Härte der Systeme Ag-Zn und Ag-Cd in Abhängigkeit von der Temperatur bis zu hohen Temperaturen gemessen, und die Aktivierungsenergien für die verschiedenen Phasen berechnet. Dabei wurde versucht, einen Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie, Härte und Elektronenkonzentration zu finden.

B. Arbeitsvorgang

I. Legierungen

1. Untersuchte Legierungen und deren Herstellung

Es wurden alle Phasen der Systeme Ag-Zn (Lit. 9) und Ag-Cd (Lit. 9) in elektrischen Schmelzöfen (Abb. 1 und 2) hergestellt ^{†)}.

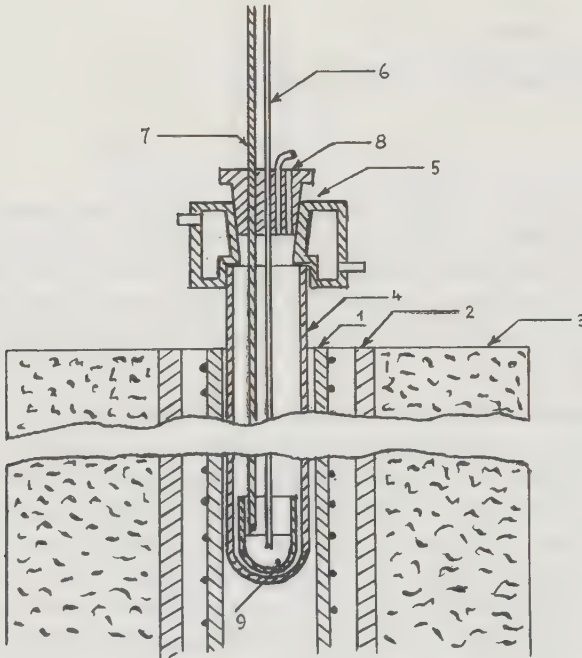


Abb. 1

Abb. 1 stellt einen solchen Schmelzofen mit dem speziell gebauten Schmelztiegel schematisch dar:

1. Elektrischer Heizofen,
2. Schutzrohr aus Porzellan,
3. Wärmeisolation,
4. Schmelztiegel (auch Abb. 2)
5. luftdichter, wassergekühlter Deckel

^{†)}Die Schmelzöfen mit den dazugehörigen Schmelztiegeln sind uns von Herrn Dr. Wittig freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden.

6. Porzellanrührer,
7. Thermoelement und
8. Glasscheibe zur Verfolgung des Schmelzvorganges
9. Metallschmelze.

Das Schmelzen erfolgte in Argonatmosphäre. An einem Metallmanometer (Abb. 3) konnte man den Druck im Schmelztiegel ablesen.

Die Schmelze wurde ungefähr 50-100°C über den Schmelzpunkt erhitzt, und das Tempern erfolgte danach 20-30°C unter der Soliduskurve.

Bei den Ag-Zn-Legierungen wurde das Silber langsam zugesetzt, da es in grösseren Mengen in Zn oder auch Ag-Zn nicht rasch löslich ist (Lit. 18).

Es wurden jedesmal ca. 5 g Ag hinzugesetzt.

Das Schaltschema (Seite 4) stellt die Anschlussanordnung des Schmelzofens zur Regelung der Temperatur dar:

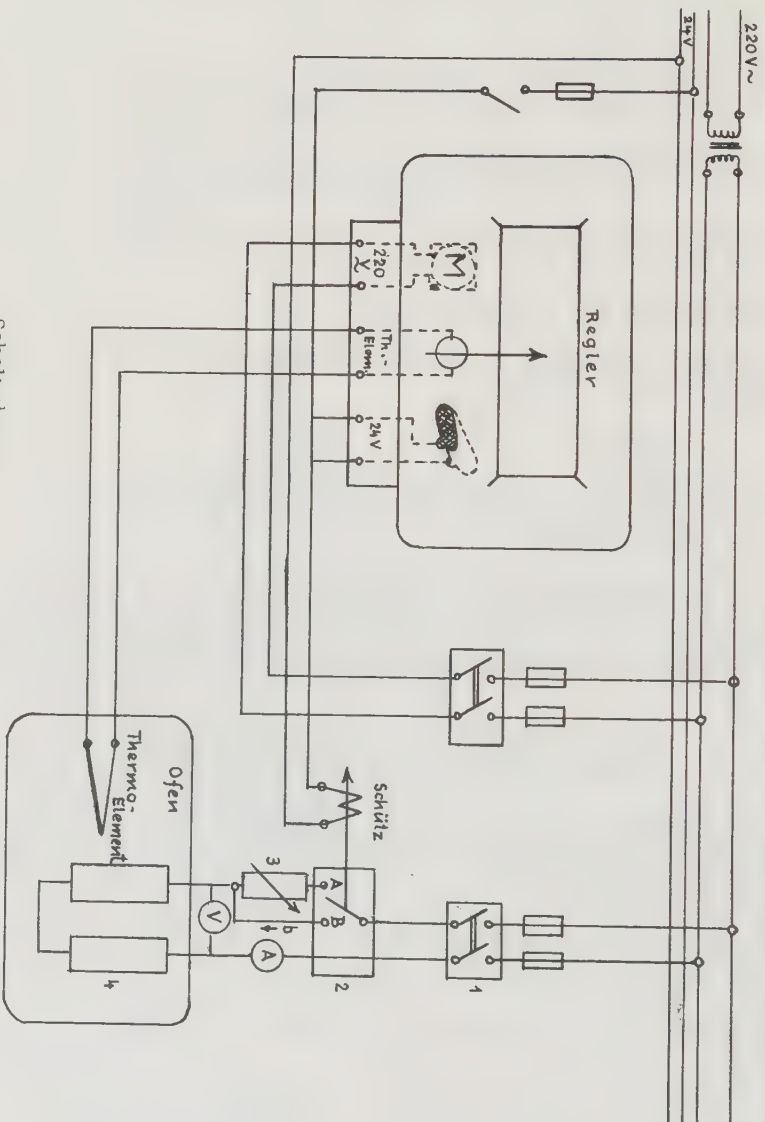
1. Schalter,
2. Relais,
3. Veränderlicher Widerstand zur Regelung der Ampèrezahl,
4. Schmelzofen

Wenn im Relais der Schalter den Stromkreis A schliesst, fliesst der Strom durch den Widerstand. Wenn die Leitung b eingeschaltet ist, dann wird der Widerstand ausgeschaltet. Thermoelement und Regler kontrollieren diese Schaltung.

2. Identifizierung der hergestellten Legierungen

Jede hergestellte Legierung wurde durch Röntgenaufnahmen identifiziert ⁴⁾. Diese Aufnahmen der Ag-Zn und Ag-Cd-Legierungen sind auf den folgenden Seiten wiedergegeben.

Die diesen Legierungen entsprechenden Zusammensetzungen, Schmelzpunkte usw. sind in Tabelle I aufgeführt.



Schaltschema

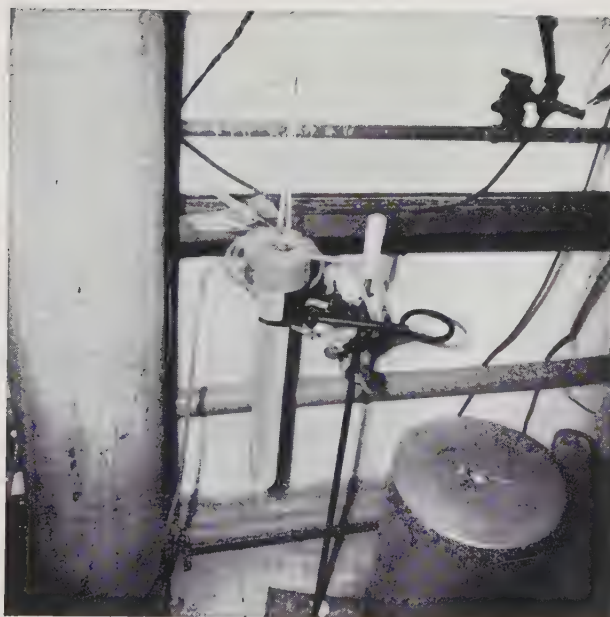


Abb. 2

Schmelztiegel und Schmelzofen



Abb. 3

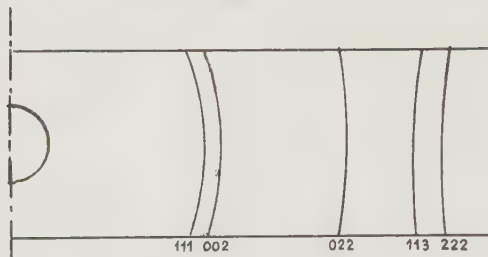
**Schmelzofen mit Schmelztiegel
und Metallmanometer**

Tabelle I Legierungen zur Messung der Härte

1. Metall	2. Metall	Gew.-% des 2. Metalls	Atom-%	Elektronen- konzentration	Phase	Schmp. (°C)
Ag	Zn	0	0	1.0	Ag	961
		20	29.2	1.29	α	730
		40	52.4	1.52	β - ζ	680
		50	62.3	1.62	γ	660
		71.1	80.2	1.80	ε	560
		99.4	99.6	1.996	η	420
		100	100	2.0	Zn	419
Ag	Cd	0	0	1.0	Ag	961
		20	19.3	1.19	α	850
		52	51.0	1.51	β	670
		62	61.0	1.61	γ	620
		75	74.8	1.75	ε	500
		98	97.9	1.98	η	325
		100	100	2.0	Cd	321

a) Ag-Zn-Legierungen

α -Phase



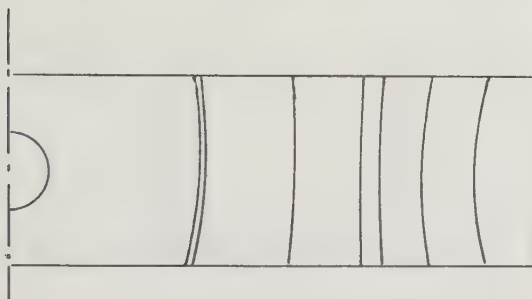
Intensität geschätzt	$2r$ (mm)	ϑ°	$\sin^2 \vartheta$	$\frac{\sin^2 \vartheta_i}{\sin^2 \vartheta_1}$	h k l
st.	49.7	24.85	0.1766	1	(111)
s.	57.6	28.80	0.2321	1.32	(002)
m.	86.0	43.00	0.4651	2.67	(022)
st.	105.7	52.85	0.6353	3.64	(113)
st.	112.8	56.40	0.6938	3.94	(222)

Das Gitter ist kubisch flächenzentriert.

$$a = 4.01 \text{ \AA} ^{+)}$$

^{+) Bei den Röntgenaufnahmen ist eine Eisenröhre verwendet worden ($\lambda = 1.934 \text{ \AA}$)}

β (ζ)-Phase (Lit. 14)



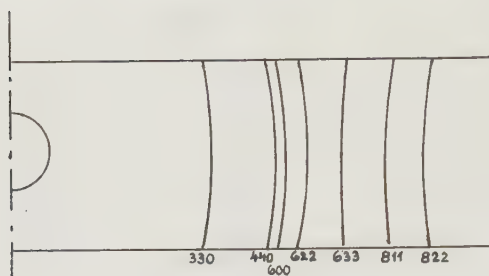
Intensität geschätzt	$2r$ (mm)	ϑ°	$\sin \vartheta$	$\sin^2 \vartheta$	$h\ k\ l$
st.	51.1	25.55	0.4313	0.1860	(101)
s. st.	52.8	26.40	0.4446	0.1977	111
m.	76.1	38.05	0.6164	0.3799	(110)2
m.	93.4	46.70	0.7278	0.5297	?
st.	98.2	49.10	0.7559	0.5713	?
m.	99.5	49.75	0.7632	0.5825	?
s.	108.4	54.20	0.8111	0.6578	?
s. st.	110.1	55.05	0.8197	0.6718	?
s.	123.2	61.60	0.8797	0.7738	?
s. s.	124.4	62.20	0.8846	0.7825	?

Das Gitter ist unbekannt, zeigt aber

$$c/a = 367 \text{ \AA}$$

Die ersten drei Linien entsprechen diesem Gitter, die übrigen fallen aus den hier verfügbaren Hull-Davie-Diagrammen nach grossen Winkeln hin heraus. Die Phase enthält jedoch keine Linie der α -, und γ -Phase, ist also vermutlich rein.

γ -Phase (Lit. 16)



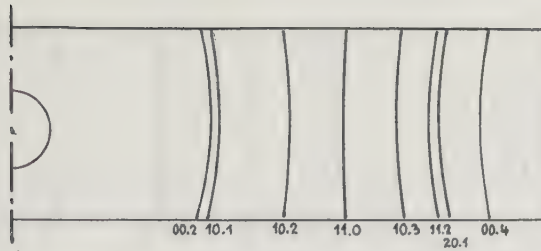
Intensität geschätzt	2r (mm)	ϑ°	$\sin^2 \vartheta$	$h^2 + k^2 + l^2$	h k l
st.	52.8	26.40	0.1977	18	(330) (411) ζ
st.	54.2	27.10	0.2075	--	- ?
s. s.	72.0	36.00	0.3455	32	(440)
s. s.	77.7	38.85	0.3935	36	(600) (442)
s. s.	86.9	43.45	0.4730	44	(622)
m.	98.2	49.10	0.5713	--	- ζ ?
m.	99.4	49.70	0.5817	54	(633) (721) (552) ζ ?
m.	107.8	53.90	0.6529	--	- ζ ?
s.	115.0	57.50	0.7113	66	(811) (741) (554)
s. s.	123.4	61.70	0.7752	72	(822) (660) ζ ?

Es liegt eine kubisch raumzentrierte Riesenzelle mit 52 Atomen vor.

$$a = 9.32 \text{ \AA}$$

Eine Beimengung von der Phase ζ kann vorliegen.

ε -Phase



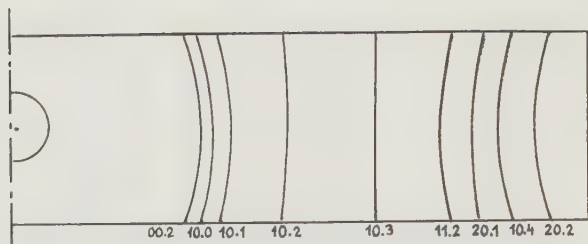
Intensität geschätzt	2r (mm)	ϑ°	$\sin \vartheta$	$\sin^2 \vartheta$	h k l
st.	53.0	26.50	0.4462	0.1991	(00.2)
st.	55.0	27.50	0.4618	0.2132	(10.1)
m.	73.4	36.70	0.5976	0.3572	(10.2)
s.	87.4	43.70	0.6909	0.4773	(11.0)
s. st.	101.1	50.55	0.7722	0.5963	(10.3)
st.	109.8	54.90	0.8182	0.6694	(11.2)
m.	111.3	55.65	0.8256	0.6816	(20.1)
m.	123.4	61.70	0.8805	0.7752	(00.4)

Das Gitter ist hexagonal.

$$c/a = 1.56$$

$$a = 2.83 \text{ \AA}$$

η -Phase



Intensität geschätzt	$2r$ (mm)	ϑ	$\sin \vartheta$	$\sin^2 \vartheta$	$h \ k \ l$
m.	47.1	23.55	0.3996	0.1596	(00.2)
m.	50.4	25.20	0.4258	0.1813	(10.0)
st.	56.0	28.00	0.4695	0.2204	(10.1)
m.	70.8	35.40	0.5793	0.3356	(10.2)
st.	93.3	46.65	0.7236	0.5288	(10.3) (11.0)
st.	111.7	55.85	0.8276	0.6849	(11.2)
st.	119.1	59.55	0.8621	0.7432	(20.1)
s.	126.0	63.00	0.8910	0.7939	(10.4)
m.	135.9	67.95	0.9269	0.8591	(11.3) (20.2)

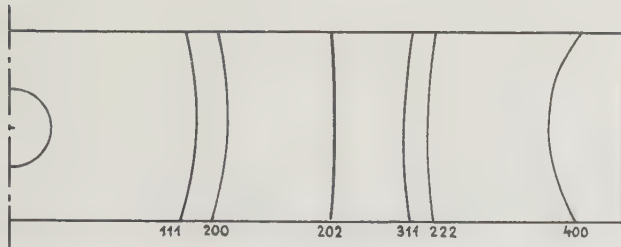
Das Gitter ist hexagonal.

$$c/a = 1.84$$

$$a = 2.67 \text{ \AA}$$

b) Ag-Cd-Legierungen

α -Phase

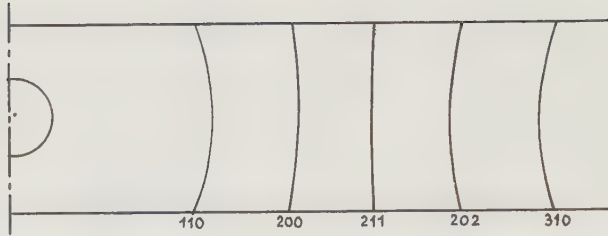


Intensität geschätzt	$2r$ (mm)	ϑ°	$\sin^2 \vartheta$	$\frac{\sin^2 \vartheta_i}{\sin^2 \vartheta_1}$	h k l
st.	48.4	24.20	0.1680	1.00	(111)
st.	56.5	28.25	0.2240	1.33	(200)
st.	83.6	41.80	0.4443	2.64	(202)
s. st.	102.6	51.30	0.6091	3.57	(311)
st.	109.1	54.55	0.6636	3.95	(222)
st.	140.0	70.00	0.8830	5.26	(400)

Das Gitter ist kubisch flächenzentriert.

$$a = 4.11 \text{ \AA}$$

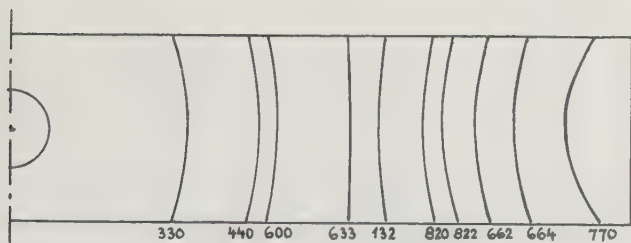
β -Phase



Intensität geschätzt	$2r$ (mm)	ϑ°	$\sin^2 \vartheta$	$\frac{\sin^2 \vartheta_i}{\sin^2 \vartheta_1}$	$h \ k \ l$
s. st.	49.00	24.50	0.1720	1.00	(110)
m.	71.40	35.70	0.3405	1.98	(200)
s. st.	91.10	45.55	0.5096	2.96	(211)
st.	110.90	55.45	0.6784	3.94	(202)
s. st.	133.80	66.90	0.8461	4.92	(310)

Das Gitter ist kubisch raumzentriert.

$$a = 3.32 \text{ \AA}$$

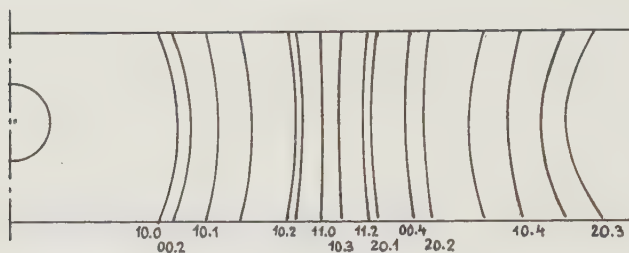
γ -Phase

Intensität geschätzt	2r (mm)	ϑ°	$\sin^2 \vartheta$	$h^2 + k^2 + l^2$	h k l
s. st.	49.3	24.65	0.1740	18	(330) (411)
st.	50.8	25.40	0.1840	--	-
m.	67.0	33.50	0.3046	32	(440)
m.	71.6	35.80	0.3422	36	(600) (442)
m.	81.1	40.55	0.4226	--	-
s. s.	82.7	41.35	0.4365	46	(631)
s.	84.9	42.45	0.4556	48	(444)
s.	87.0	43.50	0.4738	50	(710) (543) (550)
s. s.	91.1	45.55	0.5096	54	(633) (721) (552)
st.	99.5	49.75	0.5825	62	(732) (651)
m.	101.7	50.85	0.6014	64	(800)
m.	104.3	52.15	0.6235	66	(811) (741) (554)
s.	107.0	53.50	0.6462	68	(820) (644)
st.	111.0	55.50	0.6792	72	(822) (660)
m.	116.2	58.10	0.7208	76	(662)
m.	124.8	62.40	0.7854	--	-
st.	133.7	66.85	0.8454	88	(664)
st.	147.7	73.85	0.9226	98	(770) (853) (941)
s.	157.0	78.50	0.9603	102	(772)

Es liegt eine kubisch raumzentrierte Riesenzelle mit 52 Atomen vor.

$$a = 9.93 \text{ \AA}$$

ε -Phase



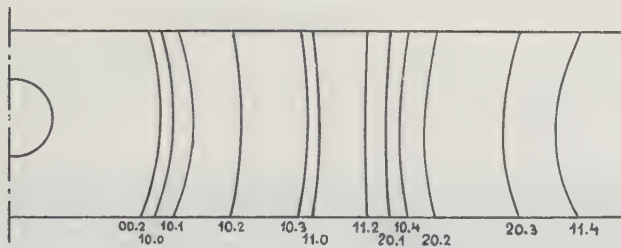
Intensität geschätzt	2θ (mm)	θ°	$\sin \theta$	$\sin^2 \theta$	$h\ k\ l$
s.	43.3	21.65	0.3689	0.1361	(10.0)
m.	48.1	24.05	0.4075	0.1661	(00.2)
st.	49.8	24.90	0.4210	0.1773	(10.1)
m.	66.1	33.05	0.5454	0.2974	(10.2)
m.	78.7	39.35	0.6341	0.4020	(11.0)
s. st.	90.0	45.00	0.7071	0.5000	(10.3)
st.	97.1	48.55	0.7495	0.5618	(11.2)
m.	98.4	49.20	0.7570	0.5730	(20.1)
st.	107.3	53.65	0.8054	0.6487	(00.4)
m.	112.7	56.35	0.8324	0.6930	(20.2)
st.	123.9	61.95	0.8825	0.7789	(10.4)
s. st.	142.0	71.00	0.9455	0.8940	(20.3)

Das Gitter ist hexagonal.

$$c/a = 1.58$$

$$a = 3.07 \text{ \AA}$$

η - Phase



Intensität geschätzt	$2r$ (mm)	ϑ	$\sin \vartheta$	$\sin^2 \vartheta$	$h\ k\ l$
st.	41.3	20.65	0.3527	0.1244	(00.2)
m.	44.7	22.35	0.3803	0.1446	(10.0)
s. st.	49.5	24.75	0.4187	0.1753	(10.1)
m.	62.0	31.00	0.5150	0.2653	(10.2)
st.	80.2	40.10	0.6441	0.4149	(10.3)
st.	81.2	40.60	0.6508	0.4235	(11.0)
st.	95.1	47.55	0.7379	0.5445	(11.2)
st.	100.9	50.45	0.7711	0.5946	(20.1)
s. s.	104.7	52.35	0.7918	0.6269	(10.4)
m.	111.7	55.85	0.8276	0.6849	(11.3) (20.2)
s. st.	132.1	66.05	0.9139	0.8352	(20.3)
s. st.	144.1	72.05	0.9513	0.9050	(11.4)

Das Gitter ist hexagonal.

$$c/a = 1.88 \text{ \AA}$$

II. Versuchsmethodik

1. Härteprüfer

Die Messungen wurden mit Hilfe eines Härteprüfers (Abb. 4) - Carl Franck u. Co., Mannheim - durchgeführt.

Zum Erhitzen der Proben wurde ein auch von J. TSIPOURIS (Lit. 19) zur Messung der Härten von Cu-Zn und Cu-Sn benutzter Ofen (Abb. 4 u. 5) auf den Härteprüfer montiert, der unter Stickstoffstrom arbeitete. Abb. 5 stellt diese Heizvorrichtung dar:

1. Schneckentrieb mit einer nach Wahl einstellbaren Kreisteilung zur zyklischen Bewegung des Probeplättchens.
2. Thermoelement des Temperaturreglers.
3. Arretiervorrichtung zur zyklischen Bewegung des Probeplättchens (Teilkopf)
4. Thermoelement zur Messung der Temperatur unter dem Probeplättchen.
5. Röhrchen zur Führung der Leitung zum Thermoelement von (4).
6. Auswechselbarer Halter für die Härteprüfkugel.
7. Probeplättchen.
8. Kleinspindel mit Arretierung für die Querbewegung des Probestückes (7).
9. Führungsröhrchen der Stromzuleitung für die Widerstandsheizung.
10. Öffnung zum Eintritt des Schutzgases (Stickstoff) .
11. Isolierschicht.
12. Ofen

Für die leichte Funktion der ganzen Bewegungsvorrichtung ist als Schmiermittel Graphit verwendet worden.

Nach dem Schaltschema zur Herstellung der Legierungen in S. 4 ist auch der Heizofen des Härteprüfers an den Regler angeschlossen. Das Thermoelement (2) befand sich sehr nahe an dem Heizdraht des Ofens, um Trägheitserscheinungen zu vermeiden. Zwischen den Thermoelementen 2 und 4 besteht natürlich ein Temperaturunterschied, der bei der Eichung dieser berücksichtigt wurde. Ein Temperaturunterschied besteht auch zwischen dem Thermoelement 4 und der Probe, was natürlich auch berücksichtigt worden ist.

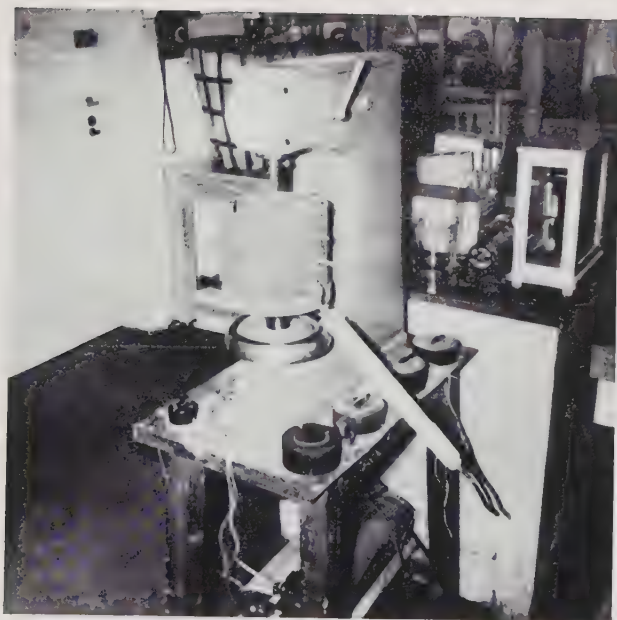


Abb. 4

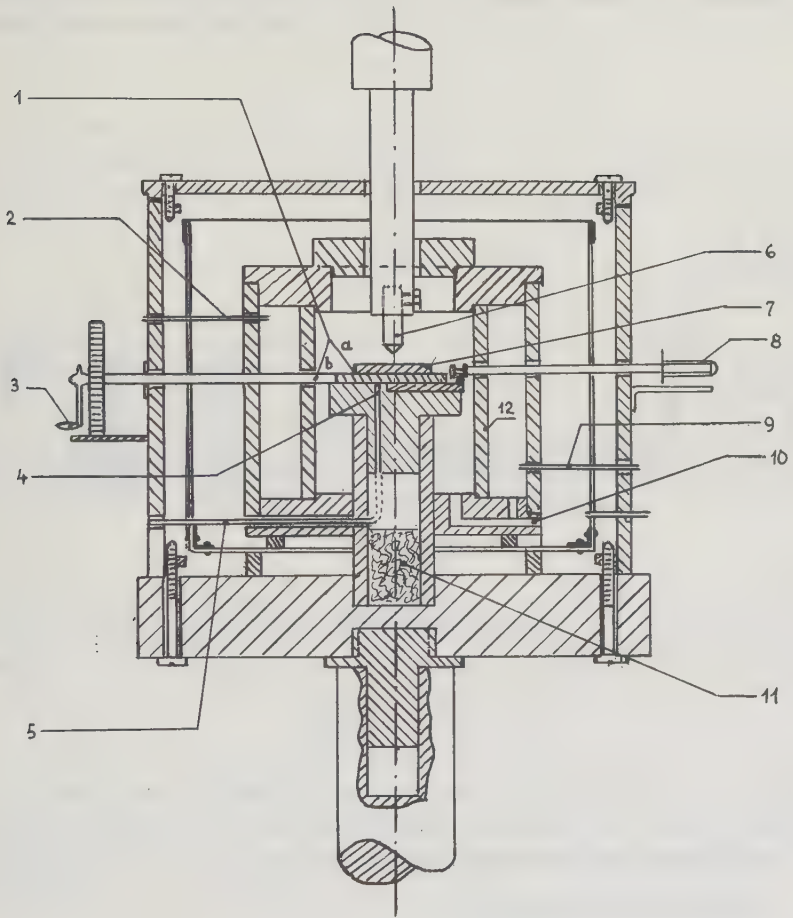


Abb. 5

2. Gasreinigung

Die Heizvorrichtung arbeitete unter Stickstoffstrom, dem mit Hilfe von Kupferspänen und anschliessend Pyrogallollösung (50 g Pyrogallol, 250 g KOH und 1000 ccm H_2O) in KOH der Sauerstoff zum grössten Teil entzogen wurde.

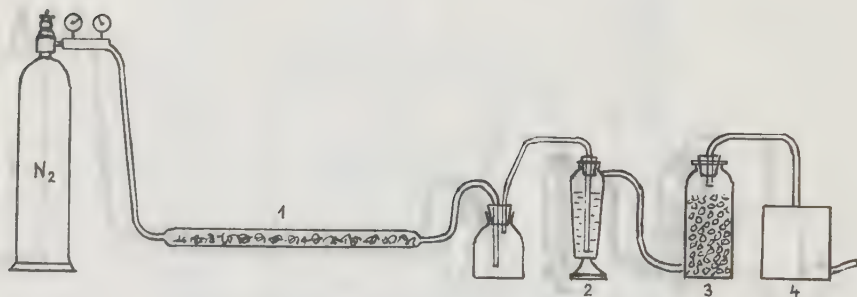


Abb. 5a

Abb.5a stellt die Vorrichtung zur Gasreinigung dar:

1. Glasrohr mit Kupferspänen,
2. Waschflasche mit Pyrogallollösung,
3. Waschfalsche mit $Ca Cl_2$ zur Entfernung der Feuchtigkeit,
4. Gas-Strommesser.

Das Kupferoxyd wurde jedesmal vorher durch Wasserstoff reduziert.

3. Messung der Härte

Die geschliffene Probe wurde in dem Heizofen auf 40-50°C unter der Soliduskurve erhitzt und bei fallender Temperatur alle 40-50°C deren Härte gemessen. Bei den Messungen wurde immer beachtet, dass die Beziehung

$$0.6 > \frac{d}{D} > 0.3 \quad (\text{Lit. 10})$$

erfüllt wird, damit die Scherspannungen im Material homogen sind. D bedeutet den Durchmesser der Brinellkugel und d den Eindruckdurchmesser auf der Probe. Ausserdem muss man bei Messungen der gleichen Härte die Beziehung

$$\frac{P}{d^2} = \text{const.} \quad (\text{Lit. 10})$$

einhalten. P ist das Belastungsgewicht. Der Abstand zwischen zwei nebeneinanderliegenden Eindrücken muss immer grösser als

$$2.5 d$$

sein, damit die zweite Messung von der ersten nicht beeinflusst wird. Der Abstand vom Rande des Probestückes betrug wenigstens

$$2 d .$$

Damit die Reproduzierbarkeit möglichst gut wird, wurde die Härte so gemessen, dass die Eindringungsgeschwindigkeit der Brinellkugel fast gleich Null wurde, was man leicht mit Hilfe der Messuhr verfolgen konnte.

4. Berechnung der Härte

Obwohl man bei dem Härteprüfer an der Messuhr mit Hilfe einer Tabelle die Härte gleich bestimmen kann, wurde der Eindruckdurchmesser unter dem Mikroskop gemessen, um grössere Genauigkeit zu erzielen. Mit Hilfe der Gleichung

$$H = \frac{2 P}{\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

wobei P = Belastungsgewicht in kg,
D = Kugeldurchmesser in mm,
d = Eindruckdurchmesser in mm ist,

wurde die Brinellhärte (H) in kg/mm² berechnet.

C. Arbeitsergebnisse und Schlussfolgerungen

I. Arbeitsergebnisse

1a. Ergebnisse der Ag-Zn-Härtemessungen

Die Ergebnisse der Härtemessungen (H in kg/mm^2) in Abhängigkeit von der Temperatur (T in $^{\circ}\text{K}$) für das System Ag-Zn, sowie auch für die reinen Metalle Ag und Zn sind in Tabelle II aufgeführt.

Tabelle II Härten der Ag-Zn-Legierungen bei verschiedenen Temperaturen

T ($^{\circ}\text{K}$)	H (kg/mm^2)							
	Ag	Ag ^{†)}	α	β - ζ	γ'	ϵ^2	η	Zn
1058	3.52	4.28	-	-	-	-	-	-
1020	-	4.64	-	-	-	-	-	-
1018	4.73	-	-	-	-	-	-	-
971	-	-	1.12	-	-	-	-	-
963	4.95	5.62	-	-	-	-	-	-
926	7.64	-	-	-	-	-	-	-
924	-	-	1.49	-	-	-	-	-
923	-	6.91	-	0.24	-	-	-	-
918	-	-	-	-	0.58	-	-	-
872	9.01	-	-	-	-	-	-	-
871	-	12.13	-	-	-	-	-	-
870	-	-	2.04	-	-	-	-	-
867	-	-	-	-	0.60	-	-	-
853	-	-	-	0.28	-	-	-	-
851	-	-	-	-	0.66	-	-	-
829	-	-	2.29	-	-	-	-	-
828	10.15	-	-	-	-	0.55	-	-
827	-	12.52	-	-	-	-	-	-
813	-	-	-	0.32	-	-	-	-
783	-	-	3.70	-	-	-	-	-
771	-	-	-	-	1.31	-	-	-
770	14.98	-	-	-	-	-	-	-
769	-	-	-	-	-	0.94	-	-
768	-	14.84	-	-	-	-	-	-

†) Ag ist temperaturaufwärts gemessen

Tabelle II Fortsetzung

T (°K)	H (kg/mm ²)							
	Ag	Ag	α	β-ζ ⁴	γ ¹	ε ²	η	Zn
751	-	-	-	0.41	-	-	-	-
738	-	-	-	-	-	1.24	-	-
734	-	-	6.40	-	-	-	-	-
732	-	-	-	-	2.33	-	-	-
720	15.98	-	-	-	-	-	-	-
718	-	18.34	-	-	-	-	-	-
701	-	-	8.00	-	-	-	-	-
693	-	-	-	0.42	-	-	-	-
684	-	-	-	-	7.44	-	-	-
681	-	-	-	-	-	2.04	-	-
673	20.96	20.47	-	-	-	-	-	-
658	-	-	-	-	-	-	1.88	-
657	-	20.25	-	-	-	-	-	0.98
655	19.28	-	-	-	-	-	-	-
651	-	-	-	0.525	-	-	-	-
643	-	-	-	0.528	-	-	-	-
634	-	-	-	-	27.53	-	-	-
631	-	-	18.10	-	-	-	-	-
628	-	-	-	-	-	4.23	-	-
620	-	-	-	-	-	-	4.71	-
618	20.48	-	-	-	-	-	-	-
615	-	20.47	-	-	-	-	-	-
608	-	-	-	-	-	-	-	2.22
597	21.65	-	-	-	-	-	-	-
593	-	20.38	-	-	-	-	-	-
591	-	-	-	0.56	-	-	-	-
588	-	-	-	-	55.5	-	-	-
581	-	-	31.10	-	-	-	-	-
574	-	-	-	-	-	-	-	3.02
572	21.20	-	-	-	-	8.88	-	-
571	-	23.48	-	-	-	-	7.12	-
568	-	-	-	0.88	-	-	-	-
555	-	-	-	3.89	-	-	-	-
553	-	-	-	37.20	-	-	-	-
529	-	-	33.50	-	-	-	-	-
528	-	-	-	-	-	18.25	-	-

Tabelle II Fortsetzung

T (°K)	H (kg/mm ²)							
	Ag	Ag	α	β-ζ ^h	γ ⁱ	ε ^j	η	Zn
526	-	-	-	-	-	-	-	11.64
523	-	-	-	-	138.4	-	-	-
521	-	-	-	49.50	-	-	-	-
520	-	23.48	-	-	-	19.90	-	-
519	22.05	-	-	-	-	-	-	-
517	-	-	-	-	-	-	11.17	-
475	25.23	25.04	-	-	-	-	-	-
474	-	-	-	-	-	33.4	-	-
439	-	24.58	-	-	-	-	-	-
438	24.25	-	-	-	-	-	-	-
424	-	-	-	-	-	41.20	-	-
373	-	27.80	-	-	-	-	-	-
316	-	-	-	-	-	-	-	24.80
293	26.97	29.44	-	-	318.4	91.70	-	-
291	-	-	-	149.7	-	-	-	-
290	-	-	-	-	-	-	29.80	-
289	-	-	46.61	-	-	-	-	-

Für die den verschiedenen Phasen entsprechenden Zusammensetzungen, Schmelzpunkte usw. s. Tabelle I (Seite 5).

Die Abb. 6, 7 und 8 stellen einige Proben mit den Kugeleindrücken dar.

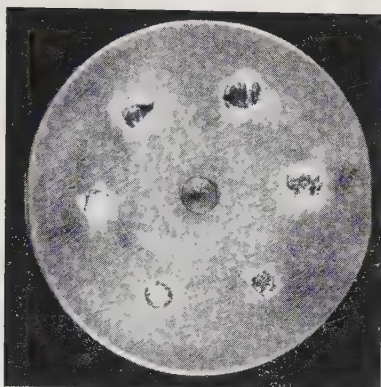


Abb. 6
100% Ag

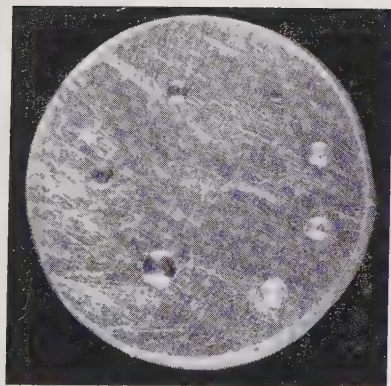


Abb. 7
 α -Phase
80% Ag; 20% Zn

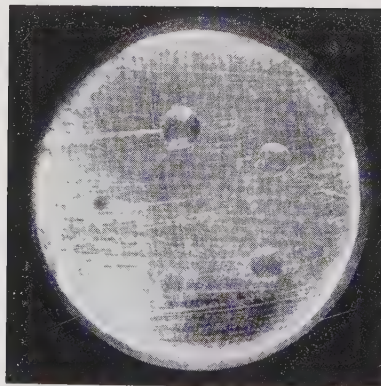


Abb. 8
 η -Phase
0.6% Ag; 99.4% Zn

1b. Ergebnisse der Ag-Cd-Härtemessungen

Die Härtemessungen bei verschiedenen Temperaturen für die Metalle Ag und Cd und die Phasen α , β , γ , ϵ und η sind in Tabelle III aufgetragen.

Tabelle III Härten der Ag-Cd-Legierungen bei verschiedenen Temperaturen

T (°K)	H (kg/mm ²)						Cd ²
	Ag	α	β^4	$\gamma^{1,3}$	ϵ	η	
1070	-	1.14	-	-	-	-	-
1058	3.52	-	-	-	-	-	-
1018	4.73	-	-	-	-	-	-
1004	-	2.08	-	-	-	-	-
967	-	2.99	-	-	-	-	-
963	4.95	-	-	-	-	-	-
926	7.64	-	-	-	-	-	-
924	-	3.60	-	-	-	-	-
922	-	-	0.24	-	-	-	-
873	-	6.14	0.28	-	-	-	-
872	9.01	-	-	-	-	-	-
828	10.15	-	-	-	-	-	-
825	-	-	0.29	-	-	-	-
823	-	-	-	0.49	-	-	-
820	-	10.60	-	-	-	-	-
783	-	-	-	0.81	-	-	-
776	-	12.05	0.38	-	-	-	-
770	14.98	-	-	-	-	-	-
745	-	-	-	-	0.77	-	-
736	-	-	-	-	0.92	-	-
732	-	16.40	-	2.68	-	-	-
720	15.98	-	7.12	-	-	-	-
695	-	-	-	-	1.38	-	-
680	-	-	6.1	8.91	-	-	-
675	-	21.00	-	-	-	-	-
673	20.96	-	-	-	-	-	-
657	-	-	-	-	2.54	-	-
655	19.28	-	-	-	-	-	-
628	-	-	27.90	-	-	-	-
623	-	-	-	61.30	-	-	-
622	-	21.70	-	-	-	-	-

Tabelle III Fortsetzung

T (°K)	H (kg/mm ²)						Cd ²
	Ag	α	β^4	$\gamma^{1,3}$	ε	η	
618	20.48	-	-	-	-	-	-
597	21.65	-	-	-	-	-	-
589	-	-	-	-	5.99	-	-
588	-	-	-	-	-	1.64	-
579	-	-	16.90	-	-	-	-
575	-	-	-	90.70	-	-	-
573	-	-	-	-	-	-	0.55
572	21.20	-	-	-	-	-	-
571	-	30.66	-	-	-	-	-
544	-	-	-	-	11.80	-	-
526	-	-	-	126.00	-	-	-
525	-	-	-	-	-	-	0.99
520	-	-	6.24	-	-	4.53	-
519	22.05	-	-	-	-	-	-
511	-	31.25	-	-	-	-	-
480	-	-	-	-	-	-	2.34
477	-	-	-	-	-	8.40	-
475	25.23	-	-	-	-	-	-
443	-	-	-	-	-	-	4.73
438	24.25	-	-	-	-	-	-
424	-	-	-	-	-	12.65	-
379	-	-	-	-	-	16.60	-
373	-	-	-	-	-	-	9.13
293	26.97	-	-	-	-	-	-
291	-	32.97	-	191.0	-	28.70	-
290	-	-	49.90	-	-	-	24.80
287	-	-	-	-	75.50	-	-

Anmerkung zu den Härtemessungen

1. Die γ -Phasen sind schwer bei gewöhnlicher Temperatur zu messen, denn meistens zerbrechen die Probestücke unter dem grossen Belastungsgewicht, oder es werden kleine Stücke von der Oberfläche abgebrochen.
2. Durch die Messung wird eine Verformung der Oberfläche hervorgerufen.

Einige Proben mit Kugeleindrücken



Abb. 9
 α -Phase

80 % Ag; 20 % Cd

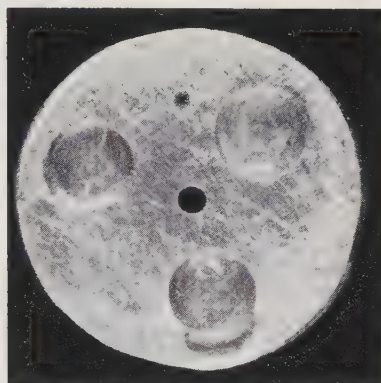


Abb. 10
 β -Phase

48 % Ag; 52 % Cd

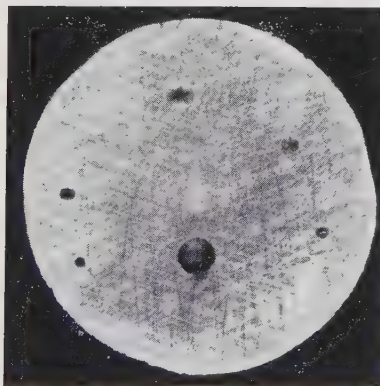


Abb. 11
 η -Phase

2 % Ag; 98 % Cd

3. Während der Messung ist etwas Cd entwichen. So war die Zusammensetzung vor und nach der Messung nicht genau die gleiche.
4. Die β -Phasen haben in der Nähe ihres Schmelzpunktes eine sehr kleine Härte. Eine Brinellkugel von 10 mm Durchmesser dringt bei einem Belastungsgewicht von 10 kg innerhalb etwa einer halben Minute, tief in die Probe hinein (vgl. Abb. 10). Beim Betrachten des Zeigers am Härtemesser bekommt man den Eindruck, dass es sich um eine fluide Masse handelt. Die Messungen der β -Phasen fanden also nicht unter ganz denselben Umständen, wie die anderen Messungen statt, denn die Beziehung

$$0.6 \gg \frac{d}{D}$$

konnte nicht streng eingehalten werden. Die ersten Messungen haben einen etwas grösseren Eindrucksdurchmesser als $d = 0.6 \times D$. Ausserdem betrugen auch die Abstände zwischen den Messungen nicht $2.5 \times d$, sondern weniger. Um die richtigen Abstände zu haben, müssten grössere Proben gemessen werden. Dazu waren aber die Schmelztiegel und die Heizvorrichtung zu klein.

Es scheint noch, dass der Härteprüfer auch nicht zur Messung von so kleinen Härten geeignet war, denn die Eindringungstiefe der Kugel ist auch vom Härteprüfer mechanisch begrenzt. So schien die Eindringung der Kugel, wenigstens bei der ersten Messung vielmehr vom Härteprüfer als von der Probe selbst gebremst zu werden.

2. Graphische Darstellung der Ergebnisse

Die gemessenen Werte sind in Abb. 12 und 13 graphisch dargestellt. Abszisse = $10^3/T$; Ordinate = $\log H$.

II. Bemerkungen

Beim Betrachten der Abb. 12 und 13 stellt man fest, dass jede Kurve aus zwei Geraden besteht und zwar aus einer Geraden mit grosser Neigung bei den hohen Temperaturen und einer mit bedeutend kleinerer Neigung bei den tiefen Temperaturen. Wie schon auf S. 1 erwähnt wurde, besteht die Aktivierungsenergie aus zwei Komponenten, nämlich aus der AE E_2 , bei welcher die Bildungsenergie überwiegt und aus der Aktivierungsenergie E_1 , wo die Wanderungsenergie überwiegt. Da aber die Aktivierungsenergie E_1 bei den hohen Temperaturen — über $\frac{2}{3}$ des abs. Schmp. — im Verhältnis zu E_2 sehr klein ist, beeinflusst sie die Härte fast überhaupt nicht. Dagegen ist der Einfluss von E_2

bei den tiefen Temperaturen, nämlich unter $\frac{2}{3}$ des abs. Schmp. vernachlässigbar klein, und deshalb wird die Härte fast nur von E_1 beeinflusst. Bei den hohen Temperaturen gilt also die Gleichung

$$\ln H = \ln A_2 + E_2/R \cdot 1/T$$

und bei den tiefen

$$\ln H = \ln A_1 + E_1/R \cdot 1/T$$

Die beiden Kurven schneiden sich bei ungefähr $\frac{2}{3} T_s$.

Bei Zimmertemperatur sehen die Härten der verschiedenen Phasen der Reihe nach aufgestellt, folgendermassen aus:

$$M_I < \alpha < \beta < \gamma > \varepsilon > \eta > M_{II}$$

Die Neigung der Geraden ist bei den weichen Phasen (ε, η) und bei tiefen Temperaturen grösser als bei den harten Phasen. Die Neigung bei den hohen Temperaturen dagegen ist am grössten bei der γ -Phase und nimmt dann nach beiden Seiten der Reihe nach ab, mit Ausnahme der β -Phase, deren Neigung am kleinsten ist.

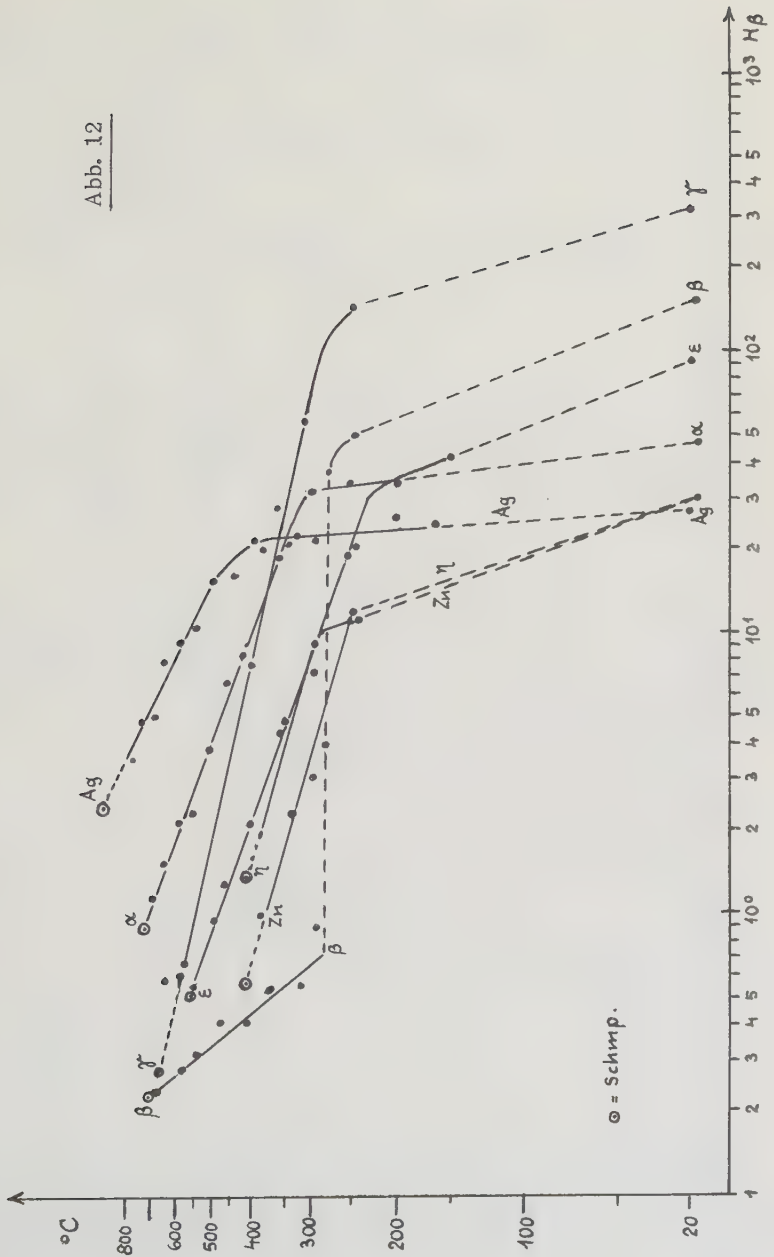
Beim Schmelzpunkt besitzen alle Phasen eine Härte von ungefähr einer Brinelleinheit.

Ferner beobachtet man an allen Kurven eine Änderung der Neigung und der Härte selbst bei allen Umwandlungspunkten der Kristallstruktur, die im Zustandsdiagramm erscheinen (Lit. 9) (Tabelle IV).

Tabelle IV Umwandlungstemperaturen der Ag-Zn- und Ag-Cd-Legierungen

System	Umwandlungs- temperatur °C	Phase	Übergang
Ag-Zn	250	β	$\beta \rightarrow \zeta$
Ag-Cd	470	β	$\beta \rightarrow \beta + \beta_1$
	460		$\beta + \beta_1 \rightarrow \beta_1$
	200		$\beta_1 \rightarrow \beta'$

Abb. 12



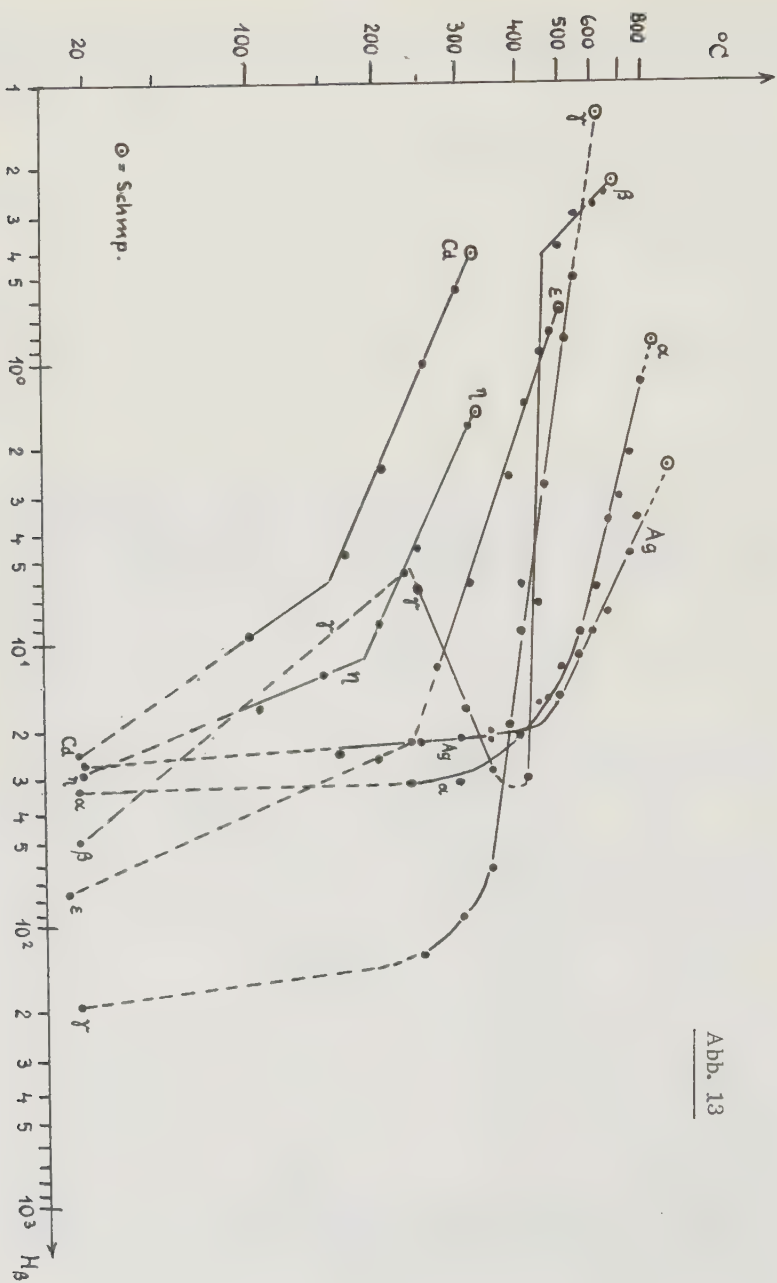


Abb. 13

III. Diskussion

1. Theoretische Grundlagen (Lit. 6)

Da wir unsere Ergebnisse auf die Eigenschaften der Brillouin-Zone zurückführen, sei einiges hier über deren Theorie erwähnt.

a) Die Brillouin-Zone (Lit. 6)

Die Wellenzahl eines freien Elektrons drückt man durch folgende Gleichung aus:

$$1/\lambda = \frac{m v}{h} ,$$

wobei λ = Wellenlänge, m = die Masse des Elektrons und h = das Plancksche Wirkungsquantum sind. Aus theoretischen Gründen bevorzugt man beide Glieder mit 2π zu multiplizieren. Den entstehenden Wert nennen wir Wellenzahl k , und für die freien Elektronen ist er ein Vektor, dessen Betrag

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{m v \cdot 2\pi}{h} \quad (2)$$

ist. Wenn wir eine Zahl von freien Elektronen haben, kann der Zustand eines Elektrons durch k ausgedrückt werden.

In dem k -Raum-Diagramm (Abb. 14) stellt der Vektor OP den energetischen

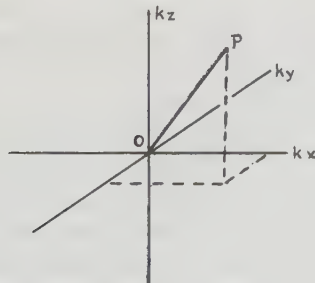
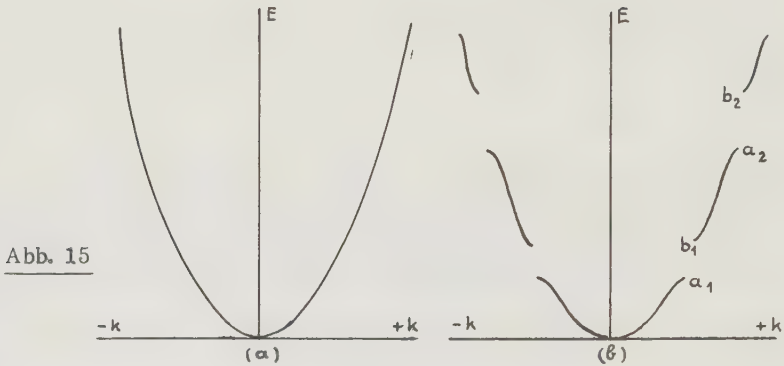


Abb. 14

Zustand des Elektrons dar. Jedoch entspricht $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ nicht allgemein der Abb. 14, wenn sich die freien Elektronen im Kristallgitter befinden. Diese Unterschiede zwischen freien Elektronen und freien Elektronen im Gitter stehen in engem Zusammenhang mit den Welleneigenschaften des Elektrons. Die kinetische Energie eines freien Elektrons ist unter Berücksichtigung der Gleichung (2) folgende:

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{h}{8\pi^2 m} \cdot k^2$$

Die Beziehung zwischen k und E ist bei einem freien Elektron parabolisch (Abb. 15a). Wenn sich aber das Elektron in einem Raum bewegt, dessen



Eigenschaften sich periodisch ändern, wie das im Raum innerhalb des Kristallgitters der Fall ist, dann kann sich das Elektron, wenn seine Wellenlänge λ die Beziehung

$$n \lambda = 2 d \sin \vartheta$$

für eine Netzebene erfüllt, nicht frei im Kristallgitter bewegen. Es kann sich nur dann frei bewegen, wenn seine Energie sprunghaft zunimmt. Das ist in Abb. 15 (b) dargestellt, wobei die Unstetigkeiten $a_1 - b_1, a_2 - b_2$ usf. den Wellenzahlen entsprechen, die die Braggsche Gleichung erfüllen. Der geometrische Ort aller Punkte in einem Gitter, bei denen ein Elektron diesen Energiesprung zu seiner Bewegung braucht, ist die Oberfläche der Brillouin-Zone. Die Flächen der Brillouin-Zone fallen nicht mit den Netzebenen des Kristallgitters zusammen, sind aber eine eindeutige Funktion von deren Lage. Es ist klar, dass auch andere solche Netzebenen vorhanden sein werden, wie z. B. Abb. 16.

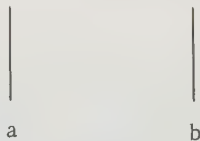


Abb. 16

Es sei, dass a die erste solche Fläche ist, die die Braggsche Beziehung erfüllt, b die zweite; dann sagen wir, dass a der ersten, b der zweiten Brillouin-Zone angehören.

b) Energieverteilung der Elektronen (Lit. 6).

Wenn N Elektronen sich in einem Kasten befinden, dann können sie beim absoluten Nullpunkt nicht alle die geringste Energie besitzen, weil sie daran durch das Pauli-Prinzip verhindert sind, sie werden aber die $N/2$ tiefsten Energiestufen besetzen. Wenn wir E in Abhängigkeit von $N(E)$ auf ein Koordinatensystem tragen, wobei $N(E) \cdot dE$ die Zahl der Elektronen bedeutet, die alle Energien zwischen E und $E + dE$ in der Volumeneinheit besitzen, verläuft die Kurve beim absoluten Nullpunkt wie in Abb. 17.

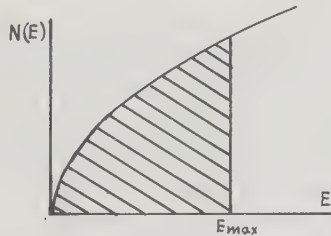


Abb. 17

Nach Definition ist die schraffierte Fläche gleich $N/2$. Die Verteilung der Energiezustände ändert sich auch dann nicht, wenn die Temperatur steigt. Bis zu 1000°C ist die Zahl der Elektronen, die von dieser Verteilungsregel abweichen, sehr gering. Wenn der Energiezustand durch das Diagramm in Abb. 17 bestimmt ist, dann ist das entsprechende k -Diagramm eine Kugel. Die Fläche dieser Kugel ist die sogenannte Fermi-Fläche. Auf Grund dieser Annahme untersuchen wir auch den Zustand im Innern eines Gitters. Wenn die Zahl der Elektronen gering ist, und diese die tiefsten Energiestufen einnehmen, werden sie auch die kleinsten Wellenzahlen k besitzen, so dass die entsprechenden Wellenlängen so gross sein werden, dass die Fermi-Fläche sich innerhalb der Brillouin-Zone befindet. Die neu hinzukommenden Elektronen besetzen immer höhere Energiestufen, k wächst dauernd, bis es zu einer Berührung zwischen der Fermi-Fläche und der Brillouin-Zone kommt. Nach dieser Berührung wird die Energie der neu hinzugefügten Elektronen sprunghaft zunehmen müssen. Als Beispiel bringen wir die Brillouin-Zone der α -Phase, nämlich eines kubisch flächenzentrierten Gitters an (Abb. 18).

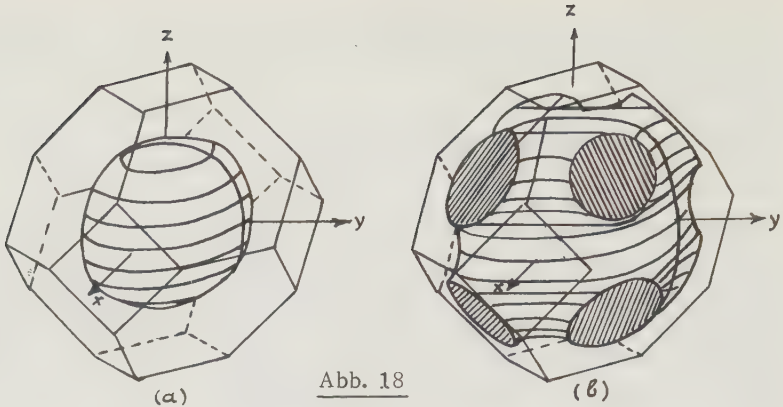


Abb. 18

Die Brillouin-Zone wird von Flächen, die parallel zu den kubischen Ebenen sind, und von Oktaederflächen begrenzt. In Abb. 18(a) ist die Elektronenzahl gering, und die Kugelfläche zeigt die Grenze der besetzten Energiestufen. Das entspricht einem einwertigen Metall. Durch Hinzufügen neuer Elektronen, durch Zusatz also eines mehrwertigen Metalls, kommen wir zu der Abb. 18(b), wo die Fermi-Kugel die Flächen der Brillouin-Zone berührt. Damit die Elektronen von der ersten in die zweite Brillouin-Zone gelangen, benötigen sie eine sehr hohe Energie. Wenn diese Energie zu hoch ist, füllen die Elektronen erst die erste Brillouin-Zone aus, bevor sie die Energiezustände der zweiten Zone einnehmen.

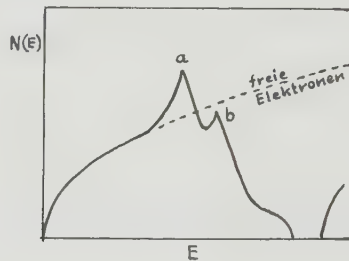


Abb. 19

Die entstehende Kurve dN/N gegen E ist in Abb. 19a,b gezeichnet. a bedeutet dabei die Berührung der Fermi-Kugel mit den Oktaederflächen, b die Berührung der Fermi-Kugel mit den tetragonalen Flächen. Danach fällt die Kurve steil herab, weil keine Energiezustände mehr zur Verfügung stehen.

c) Leitfähigkeit (Lit. 6).

Nehmen wir an, dass in einem Gitter die $N(E) - E$ -Kurven der Brillouin-Zonen sich deutlich voneinander trennen (Abb. 20).

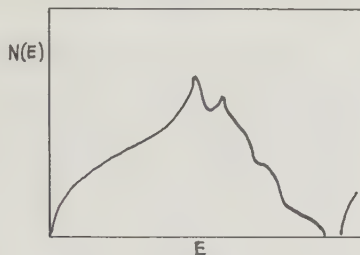


Abb. 20

Man kann prinzipiell sagen, dass, wenn die Energieverteilungskurven wie in Abb. 20 sind, und die Zahl der Elektronen genügend gross ist, dann die Substanz ein Isolator für gewöhnliche Spannungsdifferenzen ist, obwohl die Elektronen im Gitter frei beweglich sind. Das findet deshalb statt, weil keine Energiezustände für ihre Bewegung zur Verfügung stehen. Die Elektronen können sich nur dann bewegen, wenn freie Energiezustände vorhanden sind.

d) Härte (Lit. 6):

Auf Seite 1 haben wir erwähnt, dass E_2 die Aktivierungsenergie für die Versetzungsbildung ist. Versetzungsbildung aber bedeutet Versetzung der Atome von ihrer Gleichgewichtslage. Irgendeine Versetzung aber hat die Änderung der Form der Brillouin-Zone zur Folge. Wie schon gesagt, ist die Form der Brillouin-Zone eine eindeutige Funktion der Atomlagen im Gitter. Da die Elektronen keine freien Energiezustände zu ihrer Verfügung haben, wirken sie gegen die Verformung (Verkleinerung) der Brillouin-Zone (Lit. 8); deswegen benötigt man, je gefüllter die Brillouin-Zone ist, desto grössere Aktivierungsenergie für die Versetzungsbildung. Es besteht also eine Wirkung gegen die Versetzung der Atome. Bei unseren Messungen haben wir auch tatsächlich gefunden, dass die γ -Phase die grösste Aktivierungsenergie besitzt; aus der Literatur ist auch bekannt (Lit. 3), dass die γ -Phase den grössten Füllungsgrad ihrer Brillouin-Zone hat.

2. Schlussfolgerungen auf Grund der Arbeitsergebnisse

Zur Diskussion sind auch die von J. TSIPOURIS (Lit. 19) gefundenen Werte für die Systeme Cu-Sn und Cu-Zn berücksichtigt worden. Die Zusammensetzung und Elektronenkonzentration dieser Legierungen sind in Tabelle V zu finden.

Tabelle V Untersuchte Legierungen der Systeme Cu-Sn und Cu-Zn

1. Metall	2. Metall	Gew.-% des 2. Metalls	Atom-%	Elektronen- konzentration	Phase	Schmp. (°C)
Cu	Sn	0	0	1.0	Cu	1083
		10	5.6	1.17	α	840
		36	23.1	1.69	γ	720
		38	24.7	1.74	ϵ	675 ⁺⁾
		100	100	4.00	Sn	232
Cu	Zn	0	0	1.0	Cu	1083
		23	22.5	1.23	α	964
		49	48.3	1.48	β	870
		62	61.3	1.61	γ_I	818
		65	64.4	1.64	γ_{II}	794
		86	85.7	1.86	ϵ	463
		99.5	99.5	1.995	η	420
		100	100	2.0	Zn	419

⁺⁾ Umwandlungspunkt

Die Aktivierungsenergie E_1 ist im allgemeinen klein und beeinflusst die Härte sehr wenig. Bei den weichen Metallen beobachtet man bei den tieferen Temperaturen eine grössere Neigung als bei den harten Metallen. Das kommt daher, dass bei den ersten ihre Härte von beiden Mechanismen beeinflusst wird. Wir haben nämlich sowohl Versetzungswanderung als auch Versetzungsbildung, da die weichen Phasen (ϵ, η) im Gegensatz zu den härteren (α, β, γ) mehr in der Lage sind, bei tiefen Temperaturen schon neue Versetzungszentren zu bilden. Je nach dem Einfluss des Mechanismus für Versetzungsbildung bei tiefen Temperaturen, unterschieden wir also zwei Gruppen von Metallen: diejenigen nämlich, bei denen die Versetzungsbildung eine vernachlässigbar kleine Rolle spielt (harte Phasen) und diejenigen, deren Härte von dem Mechanismus der Versetzungsbildung merklich beeinflusst wird (weiche Phasen). Wenn man in den Diagrammen (Abb. 20, 21, 22, 23) der vier Systeme den Verlauf der Kurven E_2 - EC (für die E_2 -Werte s. Tab. VI, S. 37) und $H_{\text{gew. Temp.}} - EC$

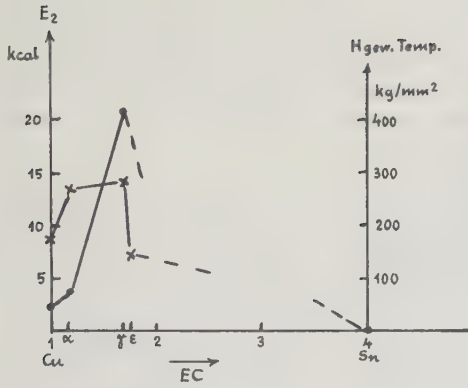


Abb. 20

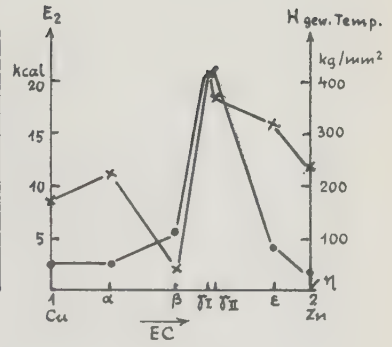


Abb. 21

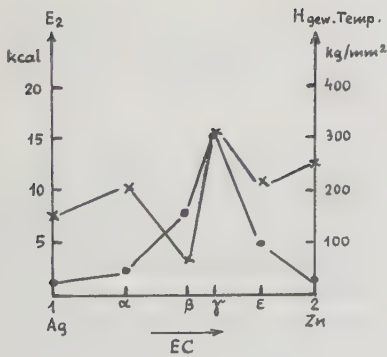


Abb. 22

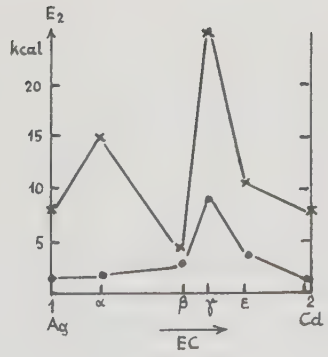


Abb. 23

$\times = E_2$; $\circ = H$.

(ϵ -Härte des Cu-Sn-Systems wurde bei Zimmertemperatur nicht gemessen) beobachtet, stellt man fest, dass für jedes System die zwei Kurven E_2 - EC und H - EC einander ähneln, wenn sie auch nicht parallel verlaufen. Man kann also sagen, dass je grösser die Aktivierungsenergie E_2 ist, um so grösser auch die Härte bei Zimmertemperatur ist. (Für die Ausnahme der β -Phase s. unten). Das kann man dadurch erklären, dass die Härte um so grösser ist, je schwerer sich neue Versetzungszentren bilden lassen.

Eine starke Ausnahme von dem oben erwähnten scheinen die β -Phasen zu bilden. Trotz ihrer kleinen Aktivierungsenergie E_2 ist ihre Härte bei gewöhnlicher Temperatur in den drei Systemen gross (die β -Phase des Cu-Sn-Systems ist wegen des kleinen Bereichs, den sie einnimmt, nicht gemessen). Alle drei β -Phasen aber erleiden bei fallender Temperatur eine Umwandlung ihrer Kristallstruktur, die in unserem Härte-Temperatur-Diagramm als grosse Härtezunahme auftritt. Beim Cu-Zn-System geht die β -Phase bei 465°C in β' über. Dasselbe ist auch beim Ag-Cd der Fall, bei dem die β -Phase über die hexagonale β_1 in die β'_1 -Phase bei 200°C übergeht. β'_1 -Phasen sind β -Überstrukturen, die eine viel grössere Aktivierungsenergie E_2 als die entsprechenden β -Phasen aufweisen. Beim Ag-Zn-System geht die β -Phase bei 250°C in die ζ -Phase auch unter plötzlicher Härtezunahme über. Die ζ -Phase gehört einem verwickelten hexagonalen System an (Lit. 9). Demnach ist nicht anzunehmen, dass eine direkte Beziehung zwischen der Aktivierungsenergie E_2 der ungeordneten β -Phase und der Härte der entsprechenden β'_1 bzw. ζ -Phase bei gewöhnlicher Temperatur besteht.

Der Schnittpunkt der E_1 - mit der E_2 -Kurve im $\log H - 1/T$ -Diagramm tritt, wie gesagt bei ungefähr $0.65 T_s$ auf. Über diese Temperatur hinaus beginnt die Fehlordnung im thermischen Gleichgewicht, und der Mechanismus für Versetzungsbildung tritt in den Vordergrund.

Wenn man die Aktivierungsenergien auf Grund der Messungen berechnet (Tab. VI), sieht man, dass diese in den γ -Phasen am grössten sind. Das lässt sich auf den Füllungsgrad der Brillouin-Zone zurückführen. Die γ -Phase besitzt ein kubisch raumzentriertes Gitter, dessen Riesenzone 52 Atome hat und durch Multiplikation der Elementarzellenkanten mit drei und durch Abziehen von zwei Atomen von der Riesenzone in geordneter Weise entsteht. Die Brillouin-Zone dieser Phase steht der Kugelform nahe und ist zu 88.5% von der Impulskugel ausgefüllt. Man kann daraus schliessen, dass je gefüllter die Brillouin-Zone, desto schwerer die Versetzung der Atome und folglich desto grösser die Aktivierungsenergie für Versetzungsbildung ist.

Tabelle VI Berechnete E_2 -Werte

System	Phase									
	Cu	Ag	Sn	Zn	Cd	α	β	γ	ε	η
Cu-Sn						13.3	-	14.2	7.3	-
Cu-Zn						11.0	2.2	20.8	16.0	12.0
Ag-Zn						10.4	3.0	16.0	10.2	12.6
Ag-Cd						15.2	4.0	25.4	10.6	7.8
Cu	8.6									
Ag		7.6								
Sn			--							
Zn				12.9						
Cd					8.1					

Zusammenfassung

Es wurde mit Hilfe eines Härteprüfers die Härte von Metallegierungen in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen.

Die Metallegierungen wurden in Argonatmosphäre hergestellt und durch Röntgenaufnahmen identifiziert. Bei der Messung der Härte wurden die Proben mit Hilfe eines zu diesem Zweck gebauten Ofens im Stickstoffstrom erhitzt. Der Ofen wurde auf den Härteprüfer montiert und erlaubte durch eine Bewegungs-vorrichtung die horizontale und zyklische Bewegung der Probe.

Es wurden die Härten der Hume-Rothery-Phasen der Systeme Ag-Zn und Ag-Cd bis etwa 800°C geprüft und daraus die Aktivierungsenergie E_2 berechnet.

Aus diesen Ergebnissen wurde folgendes geschlossen:

1. Der Übergang eines Kristallsystems in ein anderes bei Änderung der Temperatur tritt als Knick in der Härte — rez. Temperatur — Kurve auf.
2. Bei wachsender Härte bei Zimmertemperatur wächst auch die Aktivierungsenergie für Versetzungsbildung (mit Ausnahme der β -Phase), wenn man die harten von den weichen Phasen getrennt untersucht.
3. Die Härte nimmt über etwa $\frac{2}{3} T_s$, wo die Fehlordnung im thermischen Gleichgewicht beginnt, bei steigender Temperatur stark ab.
4. Je gefüllter die Brillouin-Zone einer Phase ist, desto grössere Härte und desto grössere Aktivierungsenergie E_2 besitzt sie auch.

E. Literatur

1. G.-M. Schwab, Some new aspects of the strength of alloys, Trans.Far.Soc. No. 316, Vol. XLV, Part 4, April 1949.
2. G. Masing, Lehrbuch der allgemeinen Metallkunde, Berlin 1950.
3. G.-M. Schwab, Z. für Elektrochemie und angewandte phys. Chem. Bd. 53, Heft 5, 1949.
4. R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin 1949. -
U. Dehlinger, Chem. Physik der Metalle, Leipzig 1939. -
F. Halla, Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe, Leipzig 1939. -
A. Kochendörfer, Plastische Eigenschaften von Kristallen und metallischen Werkstoffen, Berlin 1941. -
5. Mott u. Jones, The theory of the properties of metals and alloys, O.U.P. 1936.
6. W. Hume-Rothery, The structure of metals and alloys, London 1954.
7. Bruce Chalmers, Progress in metal Physics, London 1950.
8. G.-M. Schwab, Experientia, Vol. II 3, 1946.
9. Hansen, Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin 1936.
10. Tabor, The hardness of metals, Oxford 1951.
11. Annotated equilibrium diagrams, The institute of metals, London 1949.
12. Cohen, et. al., Z. phys. Chem. 1913, 1914.
13. Winckler, Plastische Eigenschaften der Kristalle.
14. Weerts, J. Z. Metallkd. Bd. 24 (1932) S. 265/70.
15. Westgren u. Phragmen, Z. f. Phys. Bd. 16, S. 165, 1923.
16. A. J. Bradley u. J. Thewlis, Proc. Roy. Soc., London, A Bd. 112, S. 678/92, 1926.
17. A. Guinier, X-ray crystallographic Technology, London 1952.
18. G. J. Petrenko, Z. anorg. allg. Chem. Bd. 48 (1906) S. 347/63.
19. J. Tsiouris, Dissertation Universität München 1957.

Lebenslauf

Ich bin im Jahre 1926 in Iraklion (Athen) geboren. 1932 habe ich die Grundschule besucht und 1938 die Deutsche Schule, Athen. 1944 habe ich das griechische und deutsche Abitur bekommen und im Herbst 1945 die Aufnahmeprüfung auf der technischen Universität, Athen, bestanden, da im Herbst 1944 wegen des Krieges und des Bürgerkrieges keine Aufnahmeprüfung stattgefunden hat. Infolge einer Erkrankung musste ich vorübergehend mein Studium abbrechen und so habe ich erst im Jahre 1951 das Diplom des Chemie-Ingenieurs bekommen. Ende 1951 heiratete ich und fuhr nach Deutschland. Etwa drei Monate lang wurde ich in den Bayerwerken, Leverkusen, in der Färberei ausgebildet. Im Sommer 1952 habe ich das Chemiker Diplom der Universität München bekommen und mit der Durchführung meiner Doktorarbeit begonnen, als ich im Dezember 1952 mein Studium wieder abbrechen und nach Griechenland fahren musste. Im Oktober 1953 kehrte ich mit einem Stipendium des griechischen Staates nach Deutschland zurück und setzte dort meine begonnene Arbeit fort.

Im November 1956 wurde ich als Assistentin des Laboratoriums für Physikal. Chemie angestellt.

